

Doc. 1-1 on ss 4 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Easily-tabletting, phosphate builder-containing machine dishwashing agent giving improved effect on glasses etc

Patent Number : DE19819187

International patents classification : C11D-003/37 C11D-007/20 C11D-003/06 C11D-003/12 C11D-007/26

• Abstract :

DE19819187 A NOVELTY - A solid machine dishwashing agent containing a conventional phosphate builder as well as other ingredients also contains as a further builder a powdery-to-granular additive comprising (i) a crystalline layered silicate and (ii) a (co)polymeric polycarboxylic acid.
DETAILED DESCRIPTION - A solid machine dishwashing agent containing a conventional phosphate builder as well as other ingredients also contains as a further builder a powdery-to-granular additive comprising (i) a crystalline layered silicate of formula $\text{NaMSixO}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (I) and (ii) a (co)polymeric polycarboxylic acid.

M = Na or H;
x = 1.9-22; and
y = 0-33

USE - Cleaning glasses, decorated ware etc stained with difficult-to-remove materials such as tea, milk or eggs.

ADVANTAGE - High cleaning power is achieved without leaving deposits on glass etc. Further, the powdered compositions can be easily processed to give a tablet-form product. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19819187 A1 19991111 DW2000-03 C11D-007/20 13p * AP: 1998DE-1019187 19980430

WO9957237 A1 19991111 DW2000-06 C11D-003/37 Ger AP: 1999WO-EP02679 19990421 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Priority n° : 1998DE-1019187 19980430

Covered countries : 20

Publications count : 2

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (CLRN) CLARIANT GMBH
(HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BAUER H; HAERER J; HOLZ J; KRINGS P;
MUELLER-KIRSCHBAUM T; NITSCH C; SCHIMMEL G; SORG
R; VOLK H; WESTERMANN L

• Accession codes :

Accession N° : 2000-024443 [03]

Sec. Acc. n° CPI : C2000-006282

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12B D11-A03

D11-B11 D11-B19 D11-B21 D11-D01A

Derwent Classes : A97 D25

• Update codes :

Basic update code :2000-03

Equiv. update code :2000-06

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 19 187 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 7/20
C 11 D 7/26
C 11 D 3/12
C 11 D 3/37

②1 Aktenzeichen: 198 19 187.1
②2 Anmeldetag: 30. 4. 98
④3 Offenlegungstag: 11. 11. 99

DE 198 19 187 A 1

⑦1 **Anmelder:**

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE; Clariant
GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 **Erfinder:**

Sorg, Rainer, 41542 Dormagen, DE; Nitsch,
Christian, Dr., 40591 Düsseldorf, DE; Härer, Jürgen,
Dr., 40593 Düsseldorf, DE; Volk, Harald, Dr.,
Mondercange, LI; Müller-Kirschbaum, Thomas, Dr.,
42653 Solingen, DE; Krings, Peter, Dr., 47807
Krefeld, DE; Bauer, Harald, Dr., 50170 Kerpen, DE;
Holz, Josef, 50374 Erftstadt, DE; Schimmel,
Günther, Dr., 50374 Erftstadt, DE; Westermann,
Lothar, 51145 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 **Festes maschinelles Geschirrspülmittel mit Phosphat und kristallinen schichtförmigen Silikaten**

⑤7 Phosphathaltige maschinelle Geschirrspülmittel zeigen neben Glas- oder Dekor-schonenden Wirkungen auch hervorragende Reinigungsleistungen selbst an Problem-ansammlungen wie Tee, Ei, Milch und Haferflocken, wenn sie zusätzlich zu den Phosphaten als weiteren Builder ein pulverförmiges bis granulares Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält. Derartige Additive lassen sich produktionstechnisch ohne Probleme verarbeiten.

DE 198 19 187 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein maschinelles Geschirrspülmittel, das in fester Form vorliegt und eine Builderkombination aus herkömmlichen Phosphaten und kristallinen schichtförmigen Silikaten enthält. Derartige Mittel weisen trotz ihres Phosphatgehalts einen verbesserten Schutz für empfindliches Spülgut, besonders Gläser und dekoriertes Spülgut bei bekannt guter Reinigungsleistung bzw. sogar teilweise noch verbesserter Reinigungsleistung gegenüber herkömmlichen phosphathaltigen Geschirrspülmitteln auf.

Seitdem Geschirrspülmaschinen in Haushalten eine größere Verbreitung gefunden haben, ist bekannt, daß die hochalkalischen Geschirrspülmittel auf Basis Phosphat/Metasilikat zwar sehr gute Reinigungsleistungen zeigen, sich aber ungünstig hinsichtlich der Korrosion von dekoriertem Spülgut verhalten, d. h. farbige auf Porzellan aufgetragene Aufglasur- und Inglasurdekore, farbig dekorierte Gläser und Golddekore verlieren mit der Zeit an Farbtintensität und Glanz.

Auch die in den letzten Jahren in den Markt eingeführten niederalkalischen maschinellen Geschirrspülmittel auf Basis Citrat oder Phosphat zeigen die obengenannte Wirkung, wenn auch in geringerem Ausmaß.

Durch Zugabe von größeren Mengen wasserlöslicher amorpher Silikate, insbesondere amorpher Disilikate können diese Nachteile weitgehend behoben werden, gleichzeitig aber treten bereits nach einigen Spülprogrammen mit disilikathaltigen Reinigern irreversible Schäden an Gläsern auf, die sich durch Trübungen und Irisieren (schillernde Farben) bemerkbar machen.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 504 091 (Viking) beschreibt phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel mit sehr guten Reinigungsleistungen an Teeansammlungen. Die Reiniger enthalten etwa 5 bis 15 Gew.-% kristalline schichtförmige Silikate und zusätzlich 10 bis 15 Gew.-% Citronensäure sowie zusätzlich (co-)polymere Polycarboxylate.

Die Gesamtreinigungsleistung derartiger niederalkalischer Geschirrspülmittel ist aber bei Problemansammlungen abgesehen von Tee nicht ausreichend. Die Teereinigungsleistung ist zwar durchaus gut, kann aber noch gesteigert werden.

Maschinelle Geschirrspülmittel, welche in der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/16047 (Procter & Gamble) beschrieben werden, zeigen durch den Einsatz von Buildern, in bestimmter Zeit freigesetzter Bleiche und Paraffinöl in Mengen von 0,05 bis 2,5 Gew.-% Verbesserungen des Silberschutzes. Citrathaltige Mittel werden eindeutig bevorzugt. Andere Builder können Aluminosilikate, Phosphate oder auch kristalline Schichtsilikate sein. Kombinationen aus Phosphaten und kristallinen Schichtsilikaten werden nicht nahegelegt bzw. Vorteile durch den Einsatz derartiger Builderkombinationen nicht genannt.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-96/12783 (Henkel) schließlich beschreibt phosphatfreie bis phosphatarme maschinelle Geschirrspülmittel mit verbesserter Dekor- und Glasschonung sowie hoher Teereinigungsleistung auf Basis von Citrat-haltigen Rezepturen, welche kristalline schichtförmige Silikate enthalten. Die Gesamtreinigungsleistung ist jedoch auch in diesem Fall verbesserungsfähig.

Die europäische Patentanmeldung offenbart EP-A-0 416 366 (Hoechst) zwar ein maschinelles Geschirrspülmittel, welches 30 Gew.-% Natriumtripolyphosphat, 30 Gew.-% kristallines Natriumschichtsilikat, vorzugsweise als Protonendonator Mineralsäure und/oder Polycarbonsäuren und/oder Hydroxypolycarbonsäuren und/oder Phosphonsäuren und/oder deren saure Salze oder Ester und insgesamt einen relativ niedrigen pH-Wert aufweist. Derartige maschinelle Geschirrspülmittel weisen zwar bereits gute reinigungstechnische Leistungen auf.

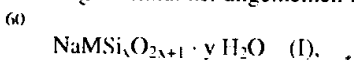
Mittel, welche als einen Builderrohstoff kristalline schichtförmige Silikate enthalten, besitzen allerdings auch den Nachteil, daß wegen der geringen Lösegeschwindigkeit des kristallinen schichtförmigen Silikats Kalkablagerungen auf Glas und Geschirr entstehen können. Außerdem ist der Rohstoff sehr feinteilig und mit hohen Staubanteilen behaftet, was sowohl in der Pulver- und Granulatherstellung als auch in der Herstellung von maschinellen Geschirrspülmitteltabletten zu produktionstechnischen Problemen führen kann.

Es gab bisher noch keine befriedigende Lösung des Problems, eine dekor- und glasschonende Reinigung in Kombination mit einer durch den Verbraucher geforderten hohen Reinigungsleistung an Problemansammlungen wie Tee, Milch/Milchprodukten, Eiweiß-Produkten etc. sowie eine produktionstechnisch sichere und nicht mit Problemen behaftete Herstellung zu gewährleisten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand demnach darin, ein maschinelles Geschirrspülmittel bereitzustellen, das die obengenannten Nachteile nicht aufweist, d. h., das auch nach mehrfacher Verwendung keine Schädigungen an Glas verursacht, gleichzeitig gute Teereinigungsleistungen, aber auch hervorragende Gesamtreinigungsleistungen aufweist und sowohl in der Pulver- und Granulatherstellung als auch in der Tablettenherstellung ohne produktionstechnische Probleme hergestellt werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch phosphathaltige maschinelle Geschirrspülmittel gelöst werden kann, wenn diese zusätzlich zu den Phosphaten kristalline schichtförmige Silikate in einer bestimmten aufbereiteten Form enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein festes maschinelles Geschirrspülmittel, welches herkömmliche Phosphate sowie weitere übliche Inhaltsstoffe enthält, wobei das Mittel zusätzlich zu den Phosphaten als weiteren Builder ein pulverförmiges bis granulares Additiv aufweist, das als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält.

Zu den herkömmlichen als Builder in maschinellen Geschirrspülmitteln einsetzbaren Phosphaten gehören insbesondere Alkaliphosphate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtripolyphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat

mit Oligomerisierungswerten von 5 bis 1000, insbesondere von 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat und die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Besonders bevorzugt sind die Salze des Tripolyphosphats. Ihre Mengen liegen, bezogen auf die gesamte Rezeptur und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, vorzugsweise im Bereich von oberhalb 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% und insbesondere von 35 bis 60 Gew.-%.

Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel (I) werden von der Fa. Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z. B. Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Kenyvit), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Makatit).

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind Mittel, die kristalline Schichtsilikate der Formel (I) enthalten, in denen x für 2 steht. Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosil®), Na-SKS-9 ($\text{NaH-Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 ($\text{t-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate geben z. B. die im "Hoechst High Chem Magazin 14/1993" auf den Seiten 33–38 und in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990" auf den Seiten 805–808 veröffentlichten Artikel. Erfindungsgemäß wird wenigstens ein Teil der kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel (I) über das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel (I) ausschließlich über das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingebracht. Vorteilhafterweise enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel das kristalline schichtförmige Silikat der Formel (I), eingebracht über das Builder-Additiv, in Mengen von 2 bis maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 25 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 4 bis 20 Gew.-%.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer (co-)polymeren Polycarbonsäure ein nicht oder nur teilweise neutralisiertes Homopolymer oder Copolymer verstanden. Hierzu gehören die Homopolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bzw. deren Copolymere mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Meth-(allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropan-sulfonsäure sowie Phosphorgruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphorsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethyl(meth)acrylsulfate, Allylalkoholsulfate und Allylalkoholphosphate. Derartige Polymere werden beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-23 57 036, DE-A-44 39 978 und den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 075 820 oder EP-A-0 451 508 beschrieben.

Bevorzugte (Co-)Polymere weisen eine mittlere Molmasse von 1000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/mol und insbesondere von 2000 bis 35000 g/mol auf.

Der Neutralisationsgrad der Säuregruppen liegt vorteilhafterweise bei 0 bis 90%, vorzugsweise bei 10 bis 80% und insbesondere bei 30 bis 70%.

Zu den geeigneten Polymeren zählen vor allem auch Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

Weitere geeignete Copolymere leiten sich von Terpolymeren ab, die sich durch Polymerisation von 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen bzw. deren Salzen, 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen bzw. deren Salzen, 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, welche nach der Verseifung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen, und 0 bis 10 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren erhalten lassen. Für die erfindungsgemäße Anwendung wird eine Verseifung der einfach ungesättigten Monomere, welche nach der Verseifung eine Hydroxylgruppe an der Polymerkette freisetzen, im sauren Milieu bevorzugt. Produkte der vorstehend genannten Art sind in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 00 772 und DE-A-195 16 957 bzw. in der WO-A-94/15978 beschrieben.

Ebenfalls geeignet sind Pfropfpolymerisate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-40 03 172 und DE-A-44 15 623 beschrieben werden. Die in der europäischen Patentanmeldung offenbarten Pfropfpolymerisate mit Proteinen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, insbesondere mit modifizierten Proteinen, sind ebenfalls gut geeignet.

Aus der Gruppe der Pfropfcopolymerisate werden bevorzugt Copolymerisate aus Zucker und anderen Polyhydroxyverbindungen und einer Monomermischung der folgenden Zusammensetzung eingesetzt: 45 bis 96 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_{10} -Monocarbonsäure oder Mischungen von C_3 - bis C_{10} -Monocarbonsäuren und/oder deren Salze mit einwertigen Kationen, 4 bis 55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monosulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte Schwefelsäureester, Vinylphosphonsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen sowie 0 bis 30 Gew.-% wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mit 2 bis 50 Mol Alkylenoxid pro Mol monoethylenisch ungesättigter Verbindung modifiziert sind. Solche Verbindungen werden in der DE-A-42 21 381 und in der DE-A-43 43 993 beschrieben.

Weitere geeignete Polymere sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Derivate in nicht oder nur teilneutralisierter Form. Üblicherweise fallen die Polyasparaginsäuren in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze an. Man kann sich hieraus die nicht oder nur teilweise neutralisierten Produkte durch Zugabe entsprechender Mengen organischer oder anorganischer Säuren und gegebenenfalls Abtrennung der entstehenden Salze gewinnen.

Solche Produkte lassen sich auch durch die thermische Umsetzung von Maleinsäure und Ammoniak oder durch die Kondensation von Asparaginsäure und die anschließende Hydrolyse des entstandenen Polysuccinimids erhalten. Die Herstellung derartiger Produkte wird beispielsweise in der DE-A-36 26 672, DE-A-43 07 114, DE-A-44 27 287, EP-A-0 612 784, EP-A-0 644257 und der WO-A-92/14753 beschrieben.

Besonders geeignet sind auch Pfropfpolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei der zuvor beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids anfallen. Hierbei kann auf die sonst notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilneutralisierten Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polyaspartat wird üblicherweise so

gewählt, daß der Neutralisationsgrad aller im Polymerisat eingebauten Carboxylgruppen 80%, vorzugsweise 60% nicht überschreitet. Produkte der genannten Art werden in der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01486 näher beschrieben.

Die Mengen, in welchen die nicht oder nur teilweise neutralisierten (co-)polymeren Polycarboxylate in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind, werden bedingt durch den Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive und deren Gehalt an diesen Polymeren.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv enthält das kristalline schichtförmige Silikat der Formel (I) und die (co-)polymere Polycarbonsäure vorzugsweise in Gewichtsverhältnissen von (40 bis 1) : 1, insbesondere von (20 bis 2) : 1, wobei Verhältnisse von 7 : 1 bis etwa 3 : 1, jeweils bezogen auf die wasserfrei berechneten Aktivsubstanzen, besonders vorteilhaft sein können. Der Wassergehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive liegt vorzugsweise bei 4 bis 20 Gew.-%, wobei der obere sinnvolle Wert für den Wassergehalt davon abhängig gemacht wird, daß das Builder-Additiv auch nach Lagerung bei erhöhten Temperaturen von beispielsweise 40°C noch stabil und rieselfähig sein soll und nicht verklumpen soll. Es hat sich gezeigt, daß der untere Wert für den Wassergehalt das Löseverhalten des Builder-Additivs beeinflußt. Aus Gründen der höheren Lösegeschwindigkeit des Builder-Additivs sind deshalb Additive bevorzugt, welche 5 bis 15 Gew.-% Wasser und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser aufweisen. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt bei einer Temperatur von 140°C und einer Dauer von 4 Stunden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive kann durch einfaches Inkontaktbringen des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel (I) mit einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise einer konzentrierten wäßrigen Lösung der (co-)polymeren Polycarbonsäure und gegebenenfalls anschließendes Trocknen auf den gewünschten Wassergehalt erfolgen. Übliche Misch- und Granuliertrocknungsrichtungen, wie der Pflugscharmischer der Firma Lödige oder ein Schugi-Mischer oder ein Eirich-Mischer oder ein Lödige Recycler CB 30 sowie andere dem Fachmann bekannte Apparate, welche insbesondere das Aufdüsen einer Flüssigkeit auf einen Feststoff erlauben, sind ebenso geeignet wie Wirbelschichtapparate. Die Polymerlösung dient dabei als Agglomerationshilfsmittel. Es wird davon ausgegangen, daß bei der Umsetzung des kristallinen schichtförmigen Natriumsilikats der Formel (I) mit dem sauren Polymer insbesondere bei pH-Werten der eingesetzten Polymerlösung von kleiner als 4 ein Teil der Natriumionen des Silikats gegen Protonen ausgetauscht wird. Das Silikatgerüst mit seiner Schichtstruktur und der überwiegende Teil der Natriumionen bleiben jedoch unverändert. Dies führt dazu, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive nur eine leicht verringerte Ausgangsalikalität, aber eine deutlich geringere Restalkalität gegenüber dem reinen kristallinen schichtförmigen Silikat der Formel (I) aufweisen. Die Restalkalität kann dabei durch den Gehalt der Additive an Polymersäure entsprechend eingestellt werden. Das Builder-Additiv kann daher in den maschinellen Geschirrspülmitteln als Puffersubstanz eingesetzt werden.

Die Builder-Additive können hohe Mengen an (co-)polymerer Polycarbonsäure enthalten, wobei Mengen zwischen 2 und 40 Gew.-% bevorzugt und Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-% besonders bevorzugt und Mengen zwischen 10 und 25 Gew.-% ganz besonders bevorzugt sind. Der Gehalt der Builder-Additive an den kristallinen schichtförmigen Silikaten der Formel (I) beträgt vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 65 bis 85 Gew.-%. Das Calciumbindevermögen der Additive liegt vorzugsweise oberhalb von 185 mg CaCO₃/g. Der pH-Wert einer 0,1 Gew.-%igen wäßrigen Lösung liegt bei 20°C vorzugsweise oberhalb von 10, aber unterhalb von 12. Das Schüttgewicht der erfindungsgemäß eingesetzten Additive variiert je nach der Art seiner Herstellung und liegt üblicherweise im Bereich von oberhalb 400 bis etwa 700 g/l. Während reines kristallines schichtförmiges Silikat der Formel (I) wie SKS6® üblicherweise sehr feinteilig anfällt und auch hohe Mengen an Staubanteilen aufweist, ist das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv ein grobkörnigeres Pulver bis Agglomerat/Granulat, welches feinteiliger ist, wenn es in der Wirbelschicht hergestellt wurde, und grobkörniger, wenn es beispielsweise in einem Hochgeschwindigkeitsmischer hergestellt wurde. Grobkörnigere Additive weisen beispielsweise eine mittlere Teilchengröße (d50) von etwa 450 bis 900 µm auf, während feinteiligere Additive eine mittlere Teilchengröße (d50) zwischen etwa 280 und 330 µm aufweisen. Aber selbst bei den feinteiligen Additiven ist der Staubanteil wesentlich geringer als bei den handelsüblichen reinen kristallinen schichtförmigen Silikaten der Formel (I), insbesondere als bei SKS6®.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel an diesen Builder-Additiven ist in einem weiten Rahmen variierbar und hängt sowohl von dem Gehalt der Geschirrspülmittelrezeptur an kristallinen schichtförmigen Silikaten der Formel (I) als auch von dem Gehalt des ausgewählten Builder-Additivs an diesem kristallinen schichtförmigen Silikat ab. Übliche Gehalte der phosphathaltigen maschinellen Geschirrspülmittel an diesen Builder-Additiven liegen bei ungefähr 2 bis 40 Gew.-%, wobei Gehalte von 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-% bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe oder als sonstige feste Formkörper vorliegen können, können außer den erfindungsgemäß eingesetzten im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere weitere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und/oder weitere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten. In Tabletten oder anderen Formkörpern können auch herkömmliche Sprengmittel in üblichen Mengen eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den Phosphaten und den Builder-Additiven können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel noch ein oder mehrere weitere Buildersubstanzen aus der Gruppe der Carbonate, Hydrogencarbonate, amorphen Silikate, kristallinen schichtförmigen Silikate, welche nicht über das Additiv eingebracht wurden, sowie der polyfunktionellen Carbonsäuren bzw. deren Salze, insbesondere Citronensäure bzw. Citrat, enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel jedoch keine kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel (I), welche nicht über das Builder-Additiv in die Rezeptur eingebracht wurden. Auch können die Mittel zusätzlich weitere (co-)polymere Polycarboxylate der herkömmlichen Art enthalten, die ebenfalls wasserlöslich sind und die insbesondere unter Hartwasserbedingungen als Co-Builder dienen können. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser polymeren Säuren. Handelsübliche

Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Weitere handelsübliche und einsetzbare Polymere sind beispielsweise POC QUAL AS 2507® (Degussa), Norasole® wie Norasol LMW 45N®, Norasol SP 02N® oder Norasol 470 N® (Rohm & Haas) oder Alcosperse 175 N® (Alco). Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel nicht mehr als 2 Gew.-% dieser zusätzlich und nicht über das Builder-Additiv eingesetzten (co-)polymeren Polycarboxylate; insbesondere sind die Mittel sogar frei von derartigen zusätzlich und nicht über das Builder-Additiv eingebrachten (co-)polymeren Polycarboxylate.

Carbonate und Hydrogencarbonate zählen zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern. Die erfindungsgemäßen Mittel können deren Natrium- und/oder Kaliumsalze beispielsweise in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Aufgrund der möglichen bereits oben geschilderten negativen Einflüsse amorpher Silikate und insbesondere amorpher Natriumsilikate mit einem Gewichtverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1,8 bis 1 : 3,3, insbesondere bis 1 : 2,5, sind diese Alkaliträger vorzugsweise in Mengen von weniger als 4 Gew.-%, insbesondere von weniger als 2 Gew.-% in den maschinellen Geschirrspülmitteln enthalten, wobei besonders bevorzugte Mittel vorteilhafterweise frei von amorphen Silikaten, auch frei von Metasilikaten sind.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Typische Sauerstoffbleichmittel sind aber auch die organischen Persäuren. Zu den bevorzugt verwendeten organischen Persäuren, zählt vor allem die ausgezeichnet wirksame Phthalimidoperoxyacpronsäure, aber auch alle anderen bekannten Persäuren sind prinzipiell verwendbar.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhydriamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADFT), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglukuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOST), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylacrolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmel-

dung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 bekannten Cobalt-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe, Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt. Eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination, welche durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhältlich ist, wird beispielsweise in der älteren deutschen Patentanmeldung P 197 09 284.5 beschrieben.

Obwohl chlorhaltige Bleichmittel prinzipiell in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können und die Erfindung auch chlorhaltige Formulierungen umfaßt, werden doch vorzugsweise ausschließlich chlorfreie Bleichmittel eingesetzt.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als Inhaltsstoff zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik, wie z. B. in der DE 43 25 922, der DE 41 28 672 oder der DE 43 38 724 beschrieben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Es können gemäß der obigen Schriften besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carboxyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden. Diese Silberschutzmittel können üblicherweise in Mengen von bis zu etwa 5 Gew.-% vorliegen.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Oxidasen und Peroxidasen, Glucanasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® und/oder Purafect® OxP, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Liponax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudocatalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Auch diese gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden. Zu den bevorzugt in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Proteasen gehören die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 92/21760 und WO 95/23221 bekannten Enzyme.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside, gegebenenfalls in Abmischung mit anionischen und/oder zwitterionischen Tensiden, zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykopolypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykopolybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolumischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® 500) der Firma Henkel) und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C₆-C₁₄ stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholalkoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden. Besonders bevorzugt sind auch die Hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der EP-A-0 300 305 beschrieben sind. Es zeigte sich, daß diese Hydroxymischether-Tenside einen ausgezeichneten Klarspüleffekt zeigen.

Dies gilt besonders bevorzugt für Mischungen mit anderen nichtionischen Tensiden, wie Fettalkoholalkoxylaten, beispielsweise Dehypon LS 54®, und auch in Gemischen mit Dehydol LS 4®, aber auch für Mischungen aus Hydroxy-

mischether und APC oder für Mischungen aus Fettalkoholethoxylaten, Hydroxymischethern und Alkylpolyglykosid. Neben dem klarspülenden Effekt tragen diese Tensidmischungen auch dazu bei, daß die Spannungsrißkorrosion an Kunststoff entscheidend verringert wird.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie α -Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Solfern die Reinigungsmittel, zum Beispiel bei Anwesenheit von Aniontensiden, bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel liegen in fester Form vor. Sie können dabei pulvertörmig bis granular sein oder auch als Formkörper, insbesondere als Tablette, ausgestaltet sein. Sie können auf herkömmliche Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Kompaktieren wie Walzenkompaktieren, Tabletieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Teilweise können die Inhaltsstoffe auch in vorcompoundierter Form zur Herstellung der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingesetzt werden.

Die Tabletten können einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen, wie sie bereits im Handel erhältlich sind. Das Builder-Additiv kann in mehrschichtigen Tabletten entweder nur in einer Schicht vorhanden sein, aber auch über mehrere bis alle Schichten verteilt vorliegen.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile – gegebenenfalls je einer Schicht – in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig/quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung in die Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielfhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen zur Zeit eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) \times (34 bis 40 mm), insbesondere von 26 \times 36 mm oder von 24 \times 38 mm auf.

Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1200 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt entweder von Hand oder – wie oben bereits angedeutet – mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen im Hauptreinigungsgang betragen, unabhängig davon, ob ein Vorspülgang stattgefunden hat oder nicht – vorzugsweise etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einen auf den Reinigungsgang folgenden Zwischenspülgang mit klarem Wasser und einen Klarspülgang gegebenenfalls mit einem gebräuchlichen Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man ein völlig sauberes, von Tee- und anderen Anschmutzungsresten befreites und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr. Auch nach sehr vielen Spülgängen sind die Vorteile durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel wie verbesserter Glasschutz oder Dekorschutz signifikant erkennbar.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen jedoch nicht nur eine sehr gute Reinigungsleistung an Teeanschmutzungen; es werden auch gegenüber maschinellen Geschirrspülmitteln mit vergleichbaren Zusammensetzungen, welche Phosphate und kristalline schichtförmige Silikate der Formel (I) enthalten, letztere aber als Pulver und nicht in Form des erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additivs, signifikante Verbesserungen in der Entfernung von eiweißhaltigen Anschmutzungen und Anschmutzungen, welche durch Milchprodukte hervorgerufen werden, erzielt. Die produktionstechnische Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver, Granulate oder Tabletten verlief im Gegensatz zu Formulierungen, welche feinteiliges kristallines schichtförmiges Silikat enthielten, problemlos.

Beispiele

Beispiel 1

Es wurden 25 g-Tabletten der in Tabelle 1 folgenden Zusammensetzungen gepreßt, wobei T1 die erfindungsgemäße Tablette und TV1 das direkte Vergleichsprodukt ist.

Tabelle 1

Zusammensetzungen von TE1 und TV1 (Angaben jeweils in Gew.-%)

	TE1	TV1
5		
Tripolyphosphat (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz)	51,0	51,0
10		
amorphes Natriumdisilikat (bezo- gen auf wasserfreie Aktivsub- stanz)	---	4,5
15		
Natriumsalz des Copolymeren der Acrylsäure und Maleinsäure- anhydrid (Sokalan CP5®)	---	2,1
20		
Builder-Additiv, bestehend aus 71 Gew.-% SKS 6® 20 Gew.-% Terpolymer 25 9 Gew.-% Wasser	6,0	---
Natriumcarbonat	17,0	16,5
30		
Natriumperboratmonohydrat	9,0	9,0
Bleichaktivator TAED	2,1	2,1
35		
Phosphonat	0,9	0,8
Dehypon LS 54®	1,5	1,5
Dehypon LT 104®	0,5	0,5
Enzym	3,8	3,7
45		
Parfüm, Farbstoff, Tablettierhilfs- mittel, Silberschutzmittel und Wasser	Rest	Rest
50		

Dehypon LS 54® und Dehypon LT 104® sind zwei schaumarme Fettalkoholalkoxylyate der Firma Henkel.

Das im Builder-Additiv enthaltene Terpolymer wurde gemäß der Offenbarung der WO-A-94/15978 aus 80 Gew.-% Acrylsäure und Maleinsäure im Gewichtsverhältnis 7 : 3 sowie aus 20 Gew.-% Vinylacetat hergestellt und anschließend im sauren Milieu verseift. Das Terpolymer wurde bei der Firma Stockhausen käuflich erworben.

55 Die Auswirkungen der Tabletten TE1 und TV1 auf empfindliches Spülgut wurde in einer Geschirrspülmaschine Miele G 570 bzw. G 575, die auf kontinuierlichen Betrieb umgerüstet waren, (Baujahr 1993) im Programm Universal 65°C bei Dosierungen von jeweils einer Geschirrspülmitteltablette und 50 g einer Anschmutzungsmischung aus Fetten, Eiweiß, Stärke, Milch, färbenden Stoffen und Konservierungsmittel in 5,0 l Wasser mit einer Härte von 0 bis 1°d im Reinigungs-
60 gang nach 100 bzw. 150 Spülzyklen an je 3 Kalknatrongläsern, Kalikristallgläsern und Bleikristallgläsern auf Trübung (T) bzw. Irisieren (I) getestet. Die Benotung erfolgte visuell durch in der Abmusterung von Spülgut bezüglich Spülgutschäden geschulte Mitarbeiter. Dabei wurden die in Tabellen 2a und 2b angegebenen Noten ermittelt, wobei das je-
weils sichtbar schlechteste Glas seiner Kategorie benotet wurde. Die Noten bedeuten:

0: unverändert

1: leichte Veränderungen, noch akzeptabel

65 2: mittlere Veränderung, noch akzeptabel

3: starke Veränderung, nicht mehr akzeptabel

4: sehr starke Veränderung, nicht mehr akzeptabel.

Tabelle 2a

Werte für TE1 und TV1 nach 100 Spülzyklen

Material	TE1		TV1		
Kalknatronglas	T 1-2	I 0	T 2-3	I 0	5
Kalikristallglas	T 1	I 0	T 3	I 2	10
Bleikristallglas	T 0	I 0	T 0	I 3	15

Tabelle 2b

Werte für TE1 und TV1 nach 150 Spülzyklen

Material	TE1		TV1		
Kalknatronglas	T 1-2	I 0	T 2	I 0	25
Kalikristallglas	T 1	I 0	T 3-4	I 1	30
Bleikristallglas	T 0	I 0	T 0	I 3	35

Den Tabellen 2a und 2b sind ganz deutlich die Vorteile der erfindungsgemäßen Tablette TE1 gegenüber der Vergleichstablette TV1 zu entnehmen.

Beispiel 2

Es wurden Pulver der in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzungen auf übliche Weise hergestellt, wobei PE1 bis PE3 die erfindungsgemäßen Mittel und PV1 das Vergleichsmittel waren. Die Pulver wurden auf Materialschonung und Belagsbildung getestet. Die Auswirkungen der Pulver PE1 bis PE3 und PV1 auf empfindliches Spülgut wurden wie in Beispiel 1 bei einer 25-g-Dosierung auf 5 l Wasser nach 100 (PE1 bis PE3 und PV1) und 300 Spülzyklen (nur PE1 und PE2, verglichen mit PV1 nach 100 Spülzyklen) getestet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4a und 4b wiedergegeben.

Tabelle 3

Zusammensetzungen von PE1 bis PE3 und PV1 (Angaben in Gew.-%)

	PV1	PE1	PE2	PE3
5				
Vorgemisch aus:	72,53	71,9	72,8	---
10 Makrophos [®] (Tripolyphosphat) (75,83 Gew.-%)				
Natriumcarbonat (21,41 Gew.-%)				
Dehypon LS 54 [®] (2,07 Gew.-%)				
Dehypon LT 104 [®] (0,69 Gew.-%)				
15				
Makrophos [®]	---	---	---	51,8
20 Dehypon LS 54 [®]	---	---	---	1,5
Dehypon LT 104 [®]				0,5
25 amorphes Natriumdisilikat (bezo- gen auf wasserfreie Aktivsub- stanz)	4,0	---	---	---
30 Builder-Additiv, bestehend aus 71 Gew.-% SKS 6 [®] 20 Gew.-% Terpolymer 9 Gew.-% Wasser	---	5,63	11,5	28,2
35 Natriumperboratmonohydrat (Kompaktat) mit Soda im Ver- hältnis 9:1	10,0	10,0	10,0	10,0
40 Bleichaktivator TAED	2,1	2,1	2,1	2,1
Enzyme	3,4	3,4	3,4	3,4
45 Natriumcarbonat	5,75	5,75	---	1,8
50 Parfüm, Farbstoff, Silberschutz- mittel, Wasser	Rest	Rest	Rest (kein Sil- berschutz- mittel)	Rest

55

60

65

Tabelle 4a

Werte für PE1 bis PE3 und PV1 nach 100 Spülzyklen

Material	PV1		PE1		PE2		PE3		
Kalknatronglas	T 3	I 0	T 0	I 0	T 1	I 0	T 3	I 0	5
Kalikristallglas	T 3	I 0	T 0	I 0	T 1	I 0	T 3	I 0	10
Bleikristallglas	unverändert		unverändert		unverändert		unverändert		15

Tabelle 4b

Werte für PE1 bis PE2 nach 300 Spülzyklen (PV1 zum Vergleich nach 100 Spülzyklen)

Material	PV1		PE1		PE2		
Kalknatronglas	T 3	I 0	T 1	I 0	T 1	I 0	25
Kalikristallglas	T 3	I 0	T 1	I 0	T 1	I 0	30
Bleikristallglas	unverändert		unverändert		unverändert		

Den Tabellen 4a und 4b sind deutlich die Vorteile der erfindungsgemäßen Rezepturen PE1 und PE2 gegenüber PV1 zu entnehmen. Selbst bei einem hohen Gehalt an dem Builder-Additiv von 28,2 Gew.-% in PE3, entsprechend einem Aktivsubstanzzgehalt an kristallinem schichtförmigen Disilikat von 20 Gew.-%, werden ähnliche Werte wie für PV1 mit 4 Gew.-% amorphem Natriumdisilikat erhalten. Wie die Tabelle 5 zeigt, wies aber auch PE3 deutliche Vorteile gegenüber PV1 auf wenn der Farbverlust an dekorierten Glastellern gemessen wurde. Hierzu wurden neben den obengenannten Gläsern auch rotdekorierte Glasteller der Marke "Arcopol", Dekor "Bande rouge" unter denselben Reinigungsbedingungen getestet. Der Farbverlust FV wurde nach 50 bzw. 150 Spülzyklen ermittelt. Die vergebenen Noten besitzen dieselbe Bedeutung wie oben angegeben.

Tabelle 5

Farbverlust an dekorierten Glastellern

Spülzyklen	PV1	PE1	PE2	PE3	
50	FV 2	FV 2	FV 2	FV 0	50
150	FV 4	FV 4	FV 4	FV 1	55

Beispiel 3

Es wurden die Reinigungsleistungen eines erfindungsgemäßen Mittels PE4 gegenüber einem Vergleichsmittel PV2, welches SKS6® als Pulver und nicht erfindungsgemäß als Builder-Additiv enthält, getestet (siehe auch Tabelle 6). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Zusammensetzungen von PE4 und PV2 (Angaben in Gew.-%)

	PE4	PV2
5 Tripolyphosphat (Thermphos® 1018)	40,0	48,0
10 SKS 6®	---	20,0
Builder-Additiv (wie oben)	15,5	---
15 Natriumcarbonat	27,5	15,0
20 Natriumperborat	10,0	10,0
TAED	2,0	2,0
25 Genapol 2909D® (Niotensid)	2,0	2,0
Protease	2,0	2,0
30 Amylase	1,0	1,0

Genapol ist ein schaumarmes Fettalkoholalkoxylat der Firma Clariant

Tabelle 7

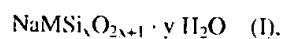
Reinigungsvermögen von PE4 im Vergleich zu PV2 (Angaben in %)

	PE4	PV2
35 Anschmutzungsart		
40 Haferflocken	88,0	80,0
Ei	100	98,5
45 Hackfleisch, intensiv	100	100
Spinat	100	100
50 Tee	100	100
55 Milch	81,0	67,0

Die Vergleichsrezeptur PV2 wies gegenüber phosphatfreien Rezepturen deutliche Vorteile insbesondere an Hackfleisch, Spinat und Tee auf. Die erfindungsgemäße Rezeptur verbesserte diese Leistungen zusätzlich an Ei und eiweißhaltigen Anschmutzungen sowie ganz deutlich an Milch und Anschmutzungen von Milchprodukten und Haferflocken.

Patentansprüche

1. Festes maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend herkömmliche Phosphate sowie weitere übliche Inhaltsstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich zu den Phosphaten als weiterer Builder ein pulverförmiges bis granulares Additiv enthalten ist, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)



- worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das kristalline schichtförmige Silikat der Formel (I), eingebracht über das Builder-Additiv, in Mengen von 2 bis maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 25 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 4 bis 20 Gew.-% enthält. 5
 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Phosphate, insbesondere Salze des Tripolyphosphats, in Mengen, bezogen auf die gesamte Rezeptur und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, im Bereich von oberhalb 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% und insbesondere von 35 bis 60 Gew.-% enthält.
 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere weitere Buildersubstanzen aus der Gruppe der Carbonate, Hydrogencarbonate, amorphen Silikate, kristallinen schichtförmigen Silikate, welche nicht über das Additiv eingebracht wurden, polyfunktionellen Carbonsäuren bzw. deren Salze enthält. 10
 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es amorphe Silikate, insbesondere amorphe Natriumsilikate mit einem Gewichtsverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1,8 bis 1 : 3,3 in Mengen von weniger als 4 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 2 Gew.-% enthält, wobei insbesondere Mittel bevorzugt sind, welche frei von amorphen Silikaten sind. 15
 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Formkörper, insbesondere in Tablettenform vorliegt.
 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es pulverförmig bis granular vorliegt.
 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es das Builder-Additiv in Mengen von 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 30 Gew.-% enthält. 20
 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Builder-Additiv enthält, welches 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% kristallines schichtförmiges Silikat der Formel (I), 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% polymere Polycarbonsäure und 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser enthält. 25
 10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die (co-)polymere Polycarbonsäure in dem Builder-Additiv eine Molmasse von 1000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/mol und insbesondere von 2000 bis 35000 g/mol aufweist, wobei der Neutralisationsgrad der Säuregruppen 0 bis 90%, vorzugsweise 10 bis 80% und insbesondere 30 bis 70% beträgt. 30
 11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Sauerstoffbleichmittel und/oder Chlorbleichmittel sowie gegebenenfalls Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren enthält.
 12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es Tenside, vorteilhafterweise schwach schäumende nichtionische Tenside enthält.
 13. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es als nichtionische Tenside C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykoether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül, C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykoether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether, C_8 - C_{14} -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4, C_{12} - C_{14} -Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül, Glucamide und/oder Hydroxymischether enthält. 35
 14. Mittel nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß es Mischungen aus Fettalkoholalkoxyaten und Hydroxymischethern oder aus Alkylpolyglykosid und Hydroxymischethern oder aus Fettalkoholethoxyaten, Hydroxymischethern und Alkylpolyglykosid enthält. 40

45

50

55

60

65

- Leerseite -